

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006967

International filing date: 08 April 2005 (08.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-114879
Filing date: 09 April 2004 (09.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 June 2005 (24.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 4 8 7 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 1 4 8 7 9
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 株式会社三重ティーエルオー
株式会社サムスン横浜研究所

2 0 0 5 年 6 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	H16-4-9
【あて先】	特許庁長官殿
【発明者】	
【住所又は居所】	三重県津市上浜町 1 5 1 5 三重大学工学部内
【氏名】	伊藤 敬人
【特許出願人】	
【識別番号】	802000042
【氏名又は名称】	株式会社 三重ティーエルオー
【代表者】	妹尾 允史
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

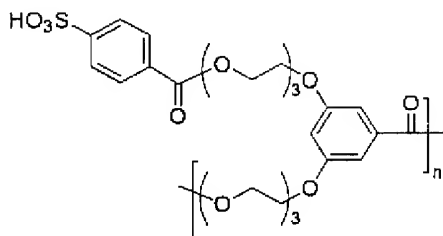
【請求項 1】

固体高分子型燃料電池の電解質膜が、末端スルホン酸型高分岐ポリマーであることを特徴とするプロトン伝導性固体高分子型電解質膜。

【請求項 2】

前記の末端スルホン酸型高分岐ポリマーが、ポリ〔ビス（トリエチレングリコール）ベンゾエート〕の側鎖末端にスルホン酸基を導入してなる、次式の化学構造式を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のプロトン伝導性固体高分子型電解質膜。

【化 1】



【請求項 3】

前記のポリ〔ビス（トリエチレングリコール）ベンゾエート〕が、オリゴエチレンオキシド鎖（ $(CH_2CH_2O)_n$, $n=1-6$ ）とジオキシベンゾエートを原料として合成した A_2B 型単量体を重合して得られる樹木状構造を有するものであることを特徴とする、請求項 1 及び 2 に記載のプロトン伝導性固体高分子型電解質膜。

【請求項 4】

前記において、側鎖末端へのスルホン酸基の導入が、*o*-、*m*-又は *p*-スルホ安息香酸カリウム塩により側鎖末端をエステル化した後、スルホン酸に変換することを特徴とする、請求項 1～3 に記載のプロトン伝導性固体高分子型電解質膜の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹木状構造高分子電解質膜及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池用の高分子電解質膜及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、樹木状構造を有するプロトン伝導性固体高分子型電解質膜およびその製造方法に関わる。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜の一方の面が燃料極、他方の面が空気極で構成されている。そして、燃料極に水素を含む燃料ガスを、空気極に空気等の酸素を含む酸化剤ガスを供給することにより、燃料極では、水素分子を水素イオン（プロトン）と電子に分解する燃料極反応、空気極では、酸素と水素イオンと電子から水を生成する空気極反応（次式の電気化学反応）が生じ、起電力を得る仕組みとなっている。

【0003】

燃料極： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

空気極： $2H^+ + (1/2)O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$

【0004】

ところで、このプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜としては、パーフルオロカーボンスルホン酸膜（例えば、米国デュポン社製、商品名ナフィオン膜）、フルオロカーボンスルホン酸とポリビニリデンフロライドの混合膜、フルオロカーボンマトリックスにトリフルオロエチレンをグラフト化したもの、及びスルホン酸基を持つポリスチレン系の陽イオン交換膜をカチオン伝導性膜としたもの等が従来から知られている。そして、これらの固体高分子型電解質膜は湿潤させることによりプロトン伝導性電解質として機能する。しかし、高温では固体高分子電解質膜が変質してプロトン伝導性が低くなるため、供給ガ스에水蒸気を含ませる及び運転温度を50～100℃と低く制御している。

【0005】

上述のように、固体高分子電解質膜として要求される特性としては、（1）プロトン伝導性が優れていること、（2）電解質膜中の水分管理が容易であること、（3）耐熱性が優れていること等が上げられている。

これらの要求特性を解決するため、例えば特許文献1では、グラフト重合可能な基材ポリマーにポリビニルピリジン（PV）をグラフト重合し、そのグラフト基材にリン酸をドーピングすることにより、100℃以上の高温条件下でプロトン伝導性に優れた電解質膜を供給できるとされている。

【0006】

又、特許文献2では、酸性のポリマー（例えばパーフルオロスルホン酸等）に塩基性ポリマー（例えばプロピレングリコール等）を含浸により導入して、150℃の高温低湿状態でも良好なプロトン伝導性を得ることができるとされている。

【0007】

【特許文献1】 特開2001-213987号公報

【特許文献2】 特開2001-236973号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上述の何れの特許文献も高価な原料と複雑な工程を要し、コスト高であることが問題であった。従って、本発明は、安価な原料を用いて簡便な化学合成法により、耐熱性があり且つ低湿状態でも優れたプロトン伝導性を有する、固体高分子型燃料電池用の安価な固体高分子電解質膜を提供することが本発明の課題である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記の課題を解決するため、リチウム電池用電解質材料として本発明者が開発した樹木状構造を有する高分岐ポリマー（非特許文献1参照）を基本高分子骨格とし、これを燃料電池の電解質膜用に改質する検討を鋭意行った。

【0010】

【非特許文献1】Takahito Itoh, et al, 「Ionic conductivity of the hyperbranched polymer-lithium metal salt systems」, J. of Power Sources, 81-82(1999)pp 824-829

【0011】

ところで樹木状分岐ポリマー（デンドリティックポリマーとも称される）は、コアとなる中心分子から枝分子が3次元的に樹状に伸長した高分子である。この樹木状分岐ポリマーは、通常に分岐高分子や線状高分子と比較して、立体的にかさ高く、溶解性が高く、非晶質で加工性に優れ、分子末端に多数の官能基を導入することができる特長を有している。

【0012】

本発明者は、側鎖末端の官能基をアセチル基からフェニルスルホン酸基に代えることにより、プロトン伝導性に優れた燃料電池用固体高分子電解質膜を発明した。具体的には、固体高分子型燃料電池の電解質膜が、末端スルホン酸型高分岐ポリマーであり、該末端スルホン酸型高分岐ポリマーが、ポリ〔ビス（トリエチレングリコール）ベンゾエート〕Poly[bis(triethylene glycol)benzoate]の側鎖末端にフェニルスルホン酸基を導入してなるプロトン伝導性固体高分子型電解質膜を提供することにより、課題が達成される。そして、該ポリ〔ビス（トリエチレングリコール）ベンゾエート〕が、オリゴエチレンオキシド鎖（ $(CH_2CH_2O)_n$, $n=1-6$ ）とジオキシベンゾエートを原料として合成したA₂B型単量体を重合して得られる樹木状構造を有するものであることを特徴としている。

【0013】

更に、側鎖末端へのスルホン酸基の導入が、o-、m-又はp-スルホ安息香酸カリウム塩により側鎖末端をエステル化した後、フェニルスルホン酸基に変換することによってなされる、固体高分子型電解質膜の製造方法を提供する。又、本発明によるポリ〔ビス（トリエチレングリコール）ベンゾエート〕は、その基本骨格中に芳香核を有することから耐熱性も期待できる。

【発明の効果】

【0014】

高分子電解質型燃料電池は、二酸化炭素の排出量が少なく高い電気変換効率を示すことから、次世代のクリーンエネルギーシステムとして注目されている。安価な材料を用いた高性能プロトン伝導性高分子電解質膜が提供されれば、電池全体の低コスト化が図られ、電気自動車用電源や分散型電源としての用途が期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に本発明の好適な一実施の形態を実施例によって説明するが、本発明の技術的範囲は下記の実施形態によって限定されるものでなく、その要旨を変更することなく様々に改変して実施することができる。

【実施例1】

【0016】

＜モノマー合成＞

マグネティックスターラー、ジムロートを装備した300mlナスフラスコにMethyl 3,5-dihydroxybenzoate (1) (8.41g, 50.0mmol)、triethylene glycol monochlorohydrin (2) (18.5g, 110mmol)、K₂CO₃ (49.8g, 361mmol)、18-Crown-6 (0.30g, 1.15mmol)、アセトニトリル200mlを秤取り、フラスコ内を窒素下にし、50時間還流した。析出した白色固体を吸引ろ過で取り除き、エバポレーターにより、ろ液から溶媒を留去しオイル状の生成物を得た。ジクロロメタンを用いて充填したシリカゲルカラムに得られたオ

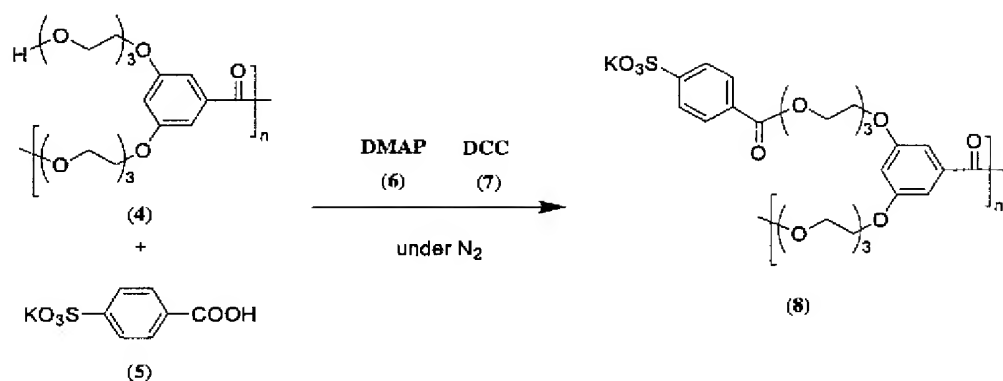
【化2】

マグネティックスターを装備した100ml ニロナスフラスコにpoly[bis(triethylene glycol)benzoate] (4) (1.11g, 2.78mmol)、4-sulfo benzoic acid monopotassium salt (5) (3.33g, 13.8mmol)、dimethylaminopyridine (DAMP, 6) (1.70g, 13.8mmol)、N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 7) (5.73g, 27.8mmol)、N,N'-ジメチルホルムアミド (DMF) 40ml を秤り取り、フラスコ内を窒素下にし、24時間攪拌した。吸引ろ過により不溶部を取り除き、ろ液を酢酸エチルに沈殿させた。遠心分離により上澄みを取り除いた後、沈殿物にエタノールを加え攪拌することで洗浄し、遠心分離により上澄み液として原料を取り除き、沈殿物を減圧で乾燥させることにより1.57g (89%) の末端カリウム塩型高分岐ポリマー(8)を白色粉末固体として得た(化4参照)

）。(8)は吸湿性が非常に高く、 H_2O 、DMF、DMSOに可溶であるが、THF、イソプロピルエーテル(IPE)、 CHCl_3 には不溶である。

【0021】

【化4】



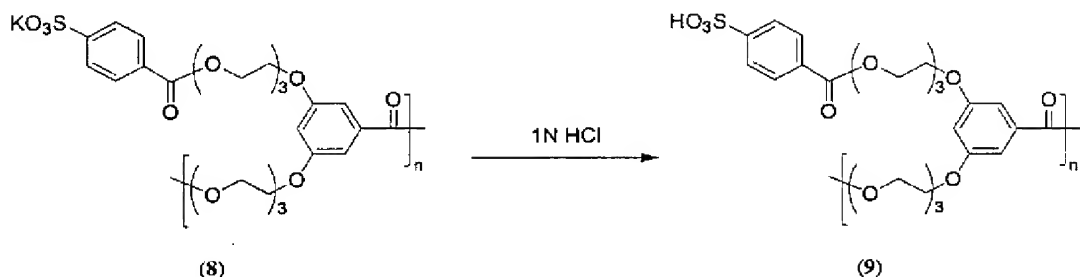
【0022】

＜スルホン酸への変換＞

マグネティックスターラーを装備した100mlナスフラスコに、末端カリウム塩型高分岐ポリマー(8) 1.57g (2.47mmol)を秤取り、30mlの H_2O を加え溶解させた後、1NのHCl 60mlを滴下し沈殿物を得た。遠心分離により沈殿物を回収し、減圧で乾燥させた。再度エタノールに溶解させ、ろ過することで不純物を取り除き、ろ液の溶媒をエバポレーターにて留去し、1.36g (96%)の末端スルホン酸型高分岐ポリマー(9)を淡黄色ゴム状固体得た(化5参照)。(9)は、 H_2O 、MeOH、EtOHに可溶、 CHCl_3 に微溶である。

【0023】

【化5】



【0024】

＜イオン導電率の測定＞

上記の方法によって得られた末端スルホン酸型高分岐ポリマー(9)フィルムを、フィルムの厚さを一定に保つためテトラフルオロエチレン製Oリング(内径8mm、厚み100 μm)に挟んだ。そして、該Oリング付フィルムの両面を白金製薄板(直径13mm、厚み500 μm)で挟み、更にその外側にステンレス製電極で挟み込んだものをテトラフルオロエチレン製の測定用セルに入れた。サンプルは、60℃雰囲気にて半日放置した後、150℃まで昇温して半日放置した。その後、10℃毎の降温条件で、複素交流インピー

ダンス測定装置により、ブロッキング電極で交流２端子法（１MHz～１Hz）１０mmVの振幅で、抵抗を測定した。そして、測定した抵抗値から各温度におけるイオン伝導率を求めた。

結果を図１に示すが、無加湿条件下で 10^{-4} S/cmと高い伝導率を示した。工業的に使用されているナフィオン膜は、無加湿条件下では絶縁体である。

【００２５】

次に、末端スルホン酸型高分岐ポリマー（９）を、示差走査熱量計（DSC）にてガラス転移温度を測定した結果を図２に、又、熱重量法（TG/DTA）にて測定した結果を図３に示す。この結果、ガラス転移温度は -0.5°C であり、又、該ポリマーの熱的性質に関しては、 200°C 以下の重量損失は殆ど無く、 206.6°C においての重量損失は１．３％であって、耐熱性のあることが確認された。

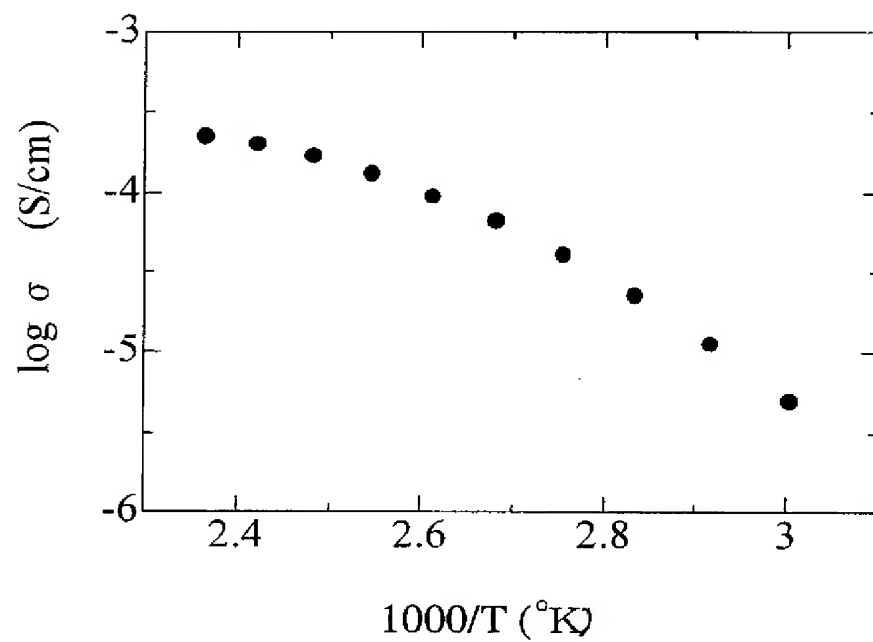
【図面の簡単な説明】

【００２６】

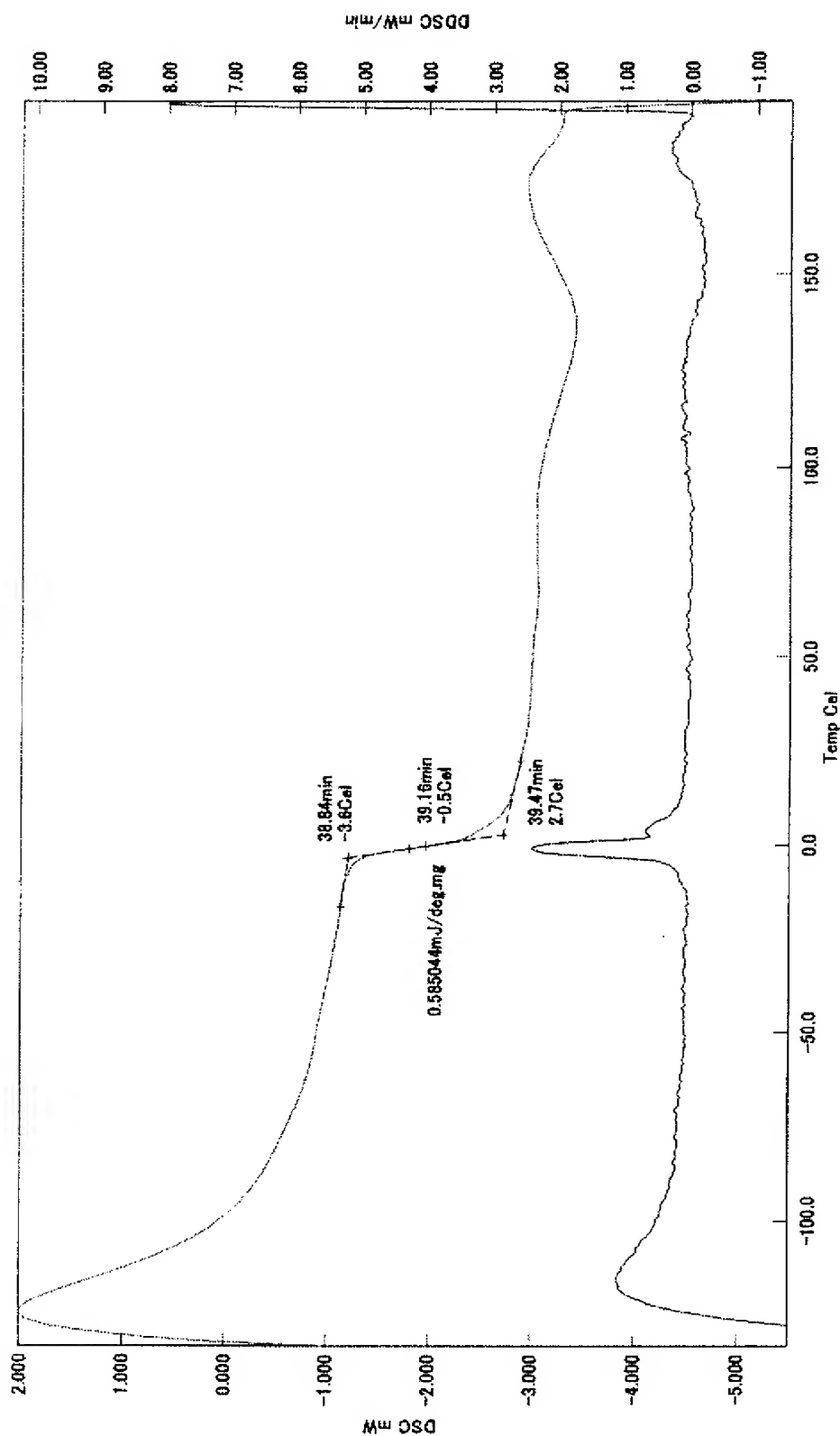
【図１】本発明による末端スルホン酸型高分岐ポリマーの、イオン伝導率を示す図である。

【図２】本発明による末端スルホン酸型高分岐ポリマーの、ガラス転移点を示す図である。

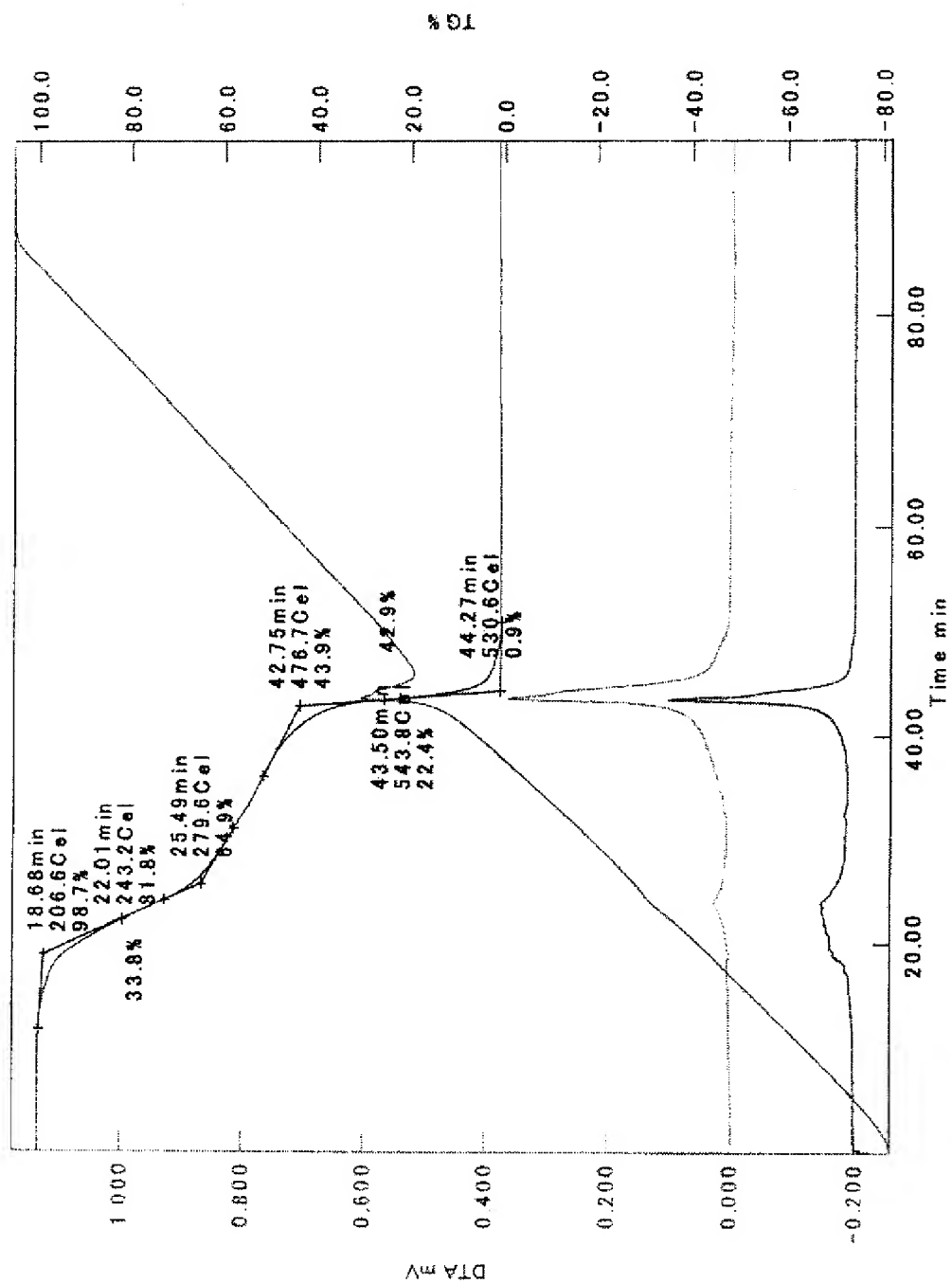
【図３】本発明による末端スルホン酸型高分岐ポリマーの、熱重量変化を示す図である。



高分岐ポリマープロトン交換膜のイオン導電率のアーレニウスプロット



Seiko Instruments Inc.



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価な原料を用いて簡便な化学合成法により、耐熱性があり且つ低湿状態でも優れたプロトン伝導性を有する、固体高分子型燃料電池用の安価な固体高分子電解質膜を提供することが本発明の課題である。

【解決手段】 オリゴエチレンオキシド鎖とジオキシベンゾエートを原料として合成したA₂B型単量体を重合して得られる樹木状構造を有する高分岐ポリマーの側鎖末端に、解離性のスルホン酸基を導入することにより、優れたプロトン伝導性と耐熱性を有し且つ安価な燃料電池用高分子電解質膜を提供することによって、課題が達成される。

【選択図】 なし

【書類名】	手続補正書
【あて先】	特許庁長官殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-114879
【補正をする者】	
【識別番号】	802000042
【氏名又は名称】	株式会社 三重ティーエルオー
【代表者】	妹尾 允史
【発送番号】	043846
【手数料補正】	
【補正対象書類名】	特許願
【予納台帳番号】	189741
【納付金額】	16,000円

【書類名】	出願人名義変更届
【あて先】	特許庁長官殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-114879
【承継人】	
【持分】	1/2
【識別番号】	598045058
【住所又は居所】	神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2丁目7番地
【氏名又は名称】	株式会社サムスン横浜研究所
【代表者】	森 一成
【譲渡人】	
【識別番号】	802000042
【氏名又は名称】	株式会社 三重ティーエルオー
【代表者】	妹尾 允史
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	189741
【納付金額】	4,200円

【書類名】	手続補正書
【提出日】	平成16年 9月 9日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-114879
【補正をする者】	
【識別番号】	802000042
【氏名又は名称】	株式会社三重ティーエルオー
【代表者】	妹尾 允史
【発送番号】	090474
【手続補正1】	
【補正対象書類名】	出願人名義変更届
【補正対象項目名】	承継人であることを証する書面
【補正方法】	変更
【補正の内容】	
【提出物件の目録】	
【物件名】	承継人であることを称する書面 ！

・
・

1
1

【添付書類】



一部譲渡証書

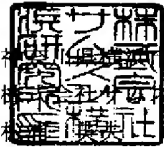
平成16年5月31日

譲受人

住所（居所） 株式会社 鶴見区菅沢町2丁目7番地

氏名（名称） 株式会社 鶴見区菅沢町2丁目7番地

（代表者） 株式会社 鶴見区菅沢町2丁目7番地

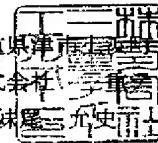


譲渡人

住所（居所） 三重県津市 515

氏名（名称） 株式会社 三井物産

（代表者） 株式会社 三井物産



下記の発明に関する特許を受ける権利の2分の1を貴殿に譲渡したことに相違ありません。

記

- 1 特許出願の番号 特願2004-114879
- 2 発明の名称 「樹木状構造高分子電解質膜及びその製造方法」

出願人履歴

8 0 2 0 0 0 0 4 2

20020507

新規登録

三重県津市上浜町 1 5 1 5

株式会社三重ティーエルオー

5 9 8 0 4 5 0 5 8

19980320

新規登録

5 9 8 0 1 9 8 2 0

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7

株式会社サムスン横浜研究所